

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-059387

(43)Date of publication of application : 09.03.1993

(51)Int.Cl.

C10M169/04  
// (C10M169/04  
C10M107:40  
C10M125:22  
C10M125:02  
C10M147:02 )  
C10N 10:12  
C10N 20:06  
C10N 30:06  
C10N 40:06

(21)Application number : 03-248273

(71)Applicant : SUMIKOU JUNKATSUZAI KK  
NIKKISO CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1991

(72)Inventor : NAKAMURA SEIICHI  
HARADA MINORU

## (54) LUBRICATING AND COATING COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a lubricating and coating composition reducing wear of coating film, not extremely increasing a coefficient of friction, not greatly enlarging wear of an opponent part even if the opponent part is made of a soft metal such as aluminum.

CONSTITUTION: A lubricating and coating composition comprising a polyamide-imide resin or a polyimide resin, 30-100 pts.wt. based on 100 pts.wt. of the resin of at least one of molybdenum disulfide, graphite and tetrafluoroethylene resin and 2-15 pts wt.% graphite whiskers.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.03.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-59387

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 169/04		9159-4H		
// (C 1 0 M 169/04				
107: 40				
125: 22				
125: 02				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-248273	(71)出願人	591213173 住鋁潤滑剤株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目6番1号
(22)出願日	平成3年(1991)9月2日	(71)出願人	000226242 日機装株式会社 東京都渋谷区恵比寿3丁目43番2号
		(72)発明者	中村 誠一 三重県桑名市大仲新田540-1
		(72)発明者	原田 稔 静岡県榛原郡吉田町住吉451-10
		(74)代理人	弁理士 中村 勝成 (外1名)

(54)【発明の名称】 潤滑被覆用組成物

(57)【要約】

【目的】 補強材を配合して被膜の摩耗を減少させ、且つ摩擦係数を大幅には増大させずにしかも相手部品がアルミニウム等の軟質金属製であっても相手部品の摩耗を著しくは増大させない潤滑被覆用組成物を提供する。

【構成】 ポリアミドイミド樹脂又はポリイミド樹脂と、該樹脂100重量部に対して二硫化モリブデン、グラファイト、四弗化エチレン樹脂のうち少なくとも1つを30~100重量部と、グラファイトウィスカーを2~15重量部とを含有することを特徴とする潤滑被覆用組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミドイミド樹脂又はポリイミド樹脂と、該樹脂100重量部に対して二硫化モリブデン、グラファイト、四弗化エチレン樹脂のうち少なくとも1つを30～100重量部と、グラファイトウイスキーを2～15重量部とを含有することを特徴とする潤滑被覆用組成物。

【請求項2】 グラファイトウイスキーの黒鉛網面の面間隔( $d_{002}$ )が3.35～3.42 Å、黒鉛網面の厚さ( $L_c$ )が500 Å以上、平均直径が0.2～5 μm、アスペクト比の平均値が2～100である請求項1記載の潤滑被覆用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は各種摺動部品の片方の表面に塗布して被膜を形成し、摩擦係数を低減するために用いる塗料タイプの補強材を含有する潤滑被覆用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】各種機械装置の摺動部位には、一般に潤滑剤を供給することが行われている。従来提供されている潤滑剤のうち、塗料タイプのものは一般的に乾性被膜潤滑剤と称され、主に合成樹脂及び固体潤滑剤よりなり、重荷重領域で焼付防止のために使用されるものと、軽荷重領域で摩擦係数の低減、耐食性の向上を目的に使用されるものとに分かれる。

【0003】軽荷重領域で使用されるものは、被膜の寸法精度を高く保つために被膜の摩耗を極力抑えることが重要であり、この為に合成樹脂の選定及び合成樹脂と固体潤滑剤との比率の選定が大切である。固体潤滑剤が多い組成では、被膜の摩擦係数が小さくなるけれども固体潤滑剤が多い為に被膜自体が軟らかくなり過ぎて被膜の摩耗が多くなり、一方固体潤滑剤が少ない組成では、被膜の硬度は硬くなるが固体潤滑剤が少ない為に摩擦係数が減少せず、従って被膜の摩耗が多くなってしまい、合成樹脂と固体潤滑剤との比率を自由に選択出来ない制限があった。

【0004】最近の機械装置はより高性能を追及するため、各種摺動部位に課せられる条件が、以前に増して高荷重、高速になり、潤滑被膜の摩耗が増大し、被膜寿命が著しく短くなって来た。被膜の耐摩耗性を向上させるには、特開平2-155958号公報、特開平2-212633号公報に見られるように被膜の中に補強材として炭素繊維、カーボンブラック、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、チタン酸カリウム繊維、セルロース系繊維を配合することが実施されているが、被膜の摩耗は大幅に減少するものの、補強材を配合することによって摩擦係数が大幅に増大したり、相手金属の摩耗を著しく増大させるといったマイナス面も発生しており、完全な解決策は見いだされていない。特に、前記のような苛酷な条件下で且つ相手

部品がアルミニウム等の軟質金属の場合でも、相手部品の摩耗を増加させないで潤滑作用を行うのは非常に困難であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、補強材を配合して被膜の摩耗を減少させ、且つ摩擦係数を大幅には増大させずにしかも相手部品がアルミニウム等の軟質金属製であっても相手部品の摩耗を著しくは増大させない潤滑被覆用組成物を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明による潤滑被覆用組成物は、ポリアミドイミド樹脂又はポリイミド樹脂と、該樹脂100重量部に対して二硫化モリブデン、グラファイト、四弗化エチレン樹脂のうちの少なくとも1つを30～100重量部と、グラファイトウイスキーを2～15重量部とを含有する点に特徴がある。

## 【0007】

【作用】本発明の潤滑被覆用組成物を構成する成分のうち、熱硬化性樹脂としては、耐摩耗性の点で硬質のものが良く、樹脂単独の被膜で鉛筆引っ掻き値(JIS K 5400、鉛筆を45°傾けた状態で1kgの荷重を掛けながら試料表面を引っ掻いて、表面の硬度を鉛筆の濃度記号で示した値)が4H以上なければ、固体潤滑剤を配合することで被膜自身が軟らかくなり実用性に向かなくなる。この鉛筆引っ掻き値で4H以上を満足させる樹脂として具体的には、ビスフェノールA型・フェノールノボラック型・オルソクレゾール型・多官能型のエポキシ樹脂、ノボラック型・レゾール型のフェノール樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイニミド・トリアジン樹脂(BT樹脂)等を挙げることが出来る。これらの熱硬化性樹脂は一種を単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いても良い。しかし本発明においては、潤滑用被膜の密着性、耐熱性、耐油性、更には樹脂単独のフィルムにおける鉛筆引っ掻き値が6H以上と高いことから、ポリアミドイミド樹脂又はポリイミド樹脂を用いるものである。

【0008】固体潤滑剤としては周知のMoS<sub>2</sub>、グラファイト、四弗化エチレン樹脂(PTFE)を単独又は混合して用いる。固体潤滑剤の配合割合が樹脂100重量部に対して30重量部未満では摩擦係数の低減があまり期待出来ず、逆に摩擦抵抗により摩耗量の増加を生じる。一方固体潤滑剤の配合割合が100重量部を超えると、摩擦係数の低減はあるものの、被膜自体が軟らかくなり過ぎる点と、樹脂の減少に伴う密着力の低下によって摩耗量が増加するので、固体潤滑剤は30～100重量部である必要がある。

【0009】グラファイトウイスキーは、例えば特公昭62-49363号公報に記載されているような方法で製造される気相炭素繊維或はこれを1000～3000℃で黒鉛化したものである。グラファイトウイスキーの配合割

合が樹脂100重量部に対して2重量部未満では被膜の補強材としての効果が低下し、15重量部を超えると摩擦係数の低減効果を損ない、逆に被膜の摩耗を増大させてしまうので、グラファイトウイスキーの配合割合は2～15重量部であることが必要である。又、グラファイトウイスキーの補強材としての効果を十分に生かすには5～10重量部とするのが望ましい。

【0010】グラファイトウイスキーは黒鉛化度合により、黒鉛網面の面間隔( $d_{002}$ )が3.35～3.55 Å、黒鉛網面の厚さ( $L_c$ )が30 Å以上の結晶構造を有するものが得られるが、本発明においては、 $d_{002}$ が3.35～3.42 Å、 $L_c$ が500 Å以上のものが被膜の摩耗防止と相手金属を摩耗させないという点でこれを用いるのが好ましい。ここで、グラファイトウイスキーの黒鉛網面の面間隔( $d_{002}$ )及び黒鉛網面の厚さ( $L_c$ )は学振法で測定した値である。即ち学振法とは試料粉末及び高純度シリコン粉末を連続してX線回折し、それらのX線回折線図形よりグラファイトウイスキーの真の回折角及び半値幅を測定し、これらより $d_{002}$ 、 $L_c$ を求める方法である。又、グラファイトウイスキーの形状は直径

0.2～5 μm好ましくは0.3～3 μmで、そのアスペクト比(長さ/直径の比率)の平均値が2～100好ましくは5～30のものが塗料中への均一な分散、被膜の強度と表面粗さ、作業性等において好適である。

【0011】尚、結合樹脂と固体潤滑剤及びグラファイトウイスキーを配合する際適量の溶剤及びカップリング剤、レベリング剤等の添加剤を用いて、配合工程を容易にし、且つ容易に使用出来る粘度に調整することが出来る。使用する溶剤は樹脂を完全に溶解させるN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略記する)だけでは蒸発が遅いため均一な被膜を形成することが難しい。そこで溶剤系全体でNMPの配合割合を50～70重量%、その他にNMPほどの溶解性はないが比較的溶解性の高いN,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略記する)を5～20重量%配合し、残りの溶剤としてはキシレン、トルエン等の蒸発の早い溶剤を用いれば、特に溶剤の種類は限定しない。組成物と溶剤との配合割合であるが、製造上及びエアースプレー等の作業性から、組成物100重量部に対して、溶剤200～400重量部程度が適量であるが、被膜形成できる程度であれば制限はない。カップリング剤及びレベリング剤の添加量は全組成の約1重量%で良い。

#### 【0012】

#### 【実施例】

##### 実施例1

相手部品(ブロック材質)がスチール製の場合の実施例である。表1(試験番号1～35)に示した合成樹脂100重量部を250～350重量部の溶剤(NMP、DMF、キシレン等の混合物)に溶解したものに、合成樹脂100重量部に対し固体潤滑剤と補強材としてグラフ

アイトウイスキーを加え、更にカップリング剤、レベリング剤を約1%配合し、これらを高速攪拌機(高速ディスペー)により予備攪拌し、次いで5リットルのビーズミルにて2時間分散して塗布用試料とし、これを各約1 kg使用した。

【0013】使用した原料の物性を下記する。

合成樹脂：(A) ポリアミドイミド樹脂

縮合タイプ、密度=1.46 g/cm<sup>3</sup>

引張り強さ=1670 kg/cm<sup>2</sup>

(B) ポリイミド樹脂

付加タイプ、密度=1.60 g/cm<sup>3</sup>

引張り強さ=800 kg/cm<sup>2</sup>

固体潤滑剤：(a) グラファイト

人造黒鉛、50%平均粒径=3.5 μm

(b) PTFE

分子量=35000～100000

粒子平均径2.5 μm、密度=2.28 g/cm<sup>3</sup>

(c) MoS<sub>2</sub>

ヘンダーソン鉱山産、六方晶系

50%平均粒径=0.45 μm

補強材：(イ) グラファイトウイスキーA

平均直径=1.0 μm、平均長さ20 μm

$d_{002}$  = 3.35 Å  $L_c$  = 1000 Å以上

(ロ) グラファイトウイスキーB

平均直径=1.0 μm、平均長さ20 μm

$d_{002}$  = 3.41 Å  $L_c$  = 530 Å

(ハ) グラファイトウイスキーC

平均直径=1.0 μm、平均長さ20 μm

$d_{002}$  = 3.52 Å  $L_c$  = 40 Å

溶剤：NMP、DMF、キシレンは総て工業用グレードのものを使用した。

【0014】前記の塗布用試料を直径35 mm、幅8.2 mm、重さ約22 gの鋼製リングの円筒面にエアースプレーにて約15 μmの厚みに塗布し、230℃×30分の条件で処理し、溶剤等を揮発し合成樹脂を硬化させて鋼製リングの表面に潤滑用被膜を形成させた。

【0015】ASTM D-2714-68の試験方法に従い、この鋼製リングを1500 rpmで回転させ、100℃で約6.4 mm×15.8 mm×10.2 mmの鋼製のブロック(重量約7.8 g)を、6.4 mm×15.8 mmの面の長手方向が鋼製リングの直径方向と平行するようにして円筒面に11.34 kgfの荷重をかけながら鋼製リングに押し付けた状態で、ロードセルにより摩擦力を測定し、この値を荷重で割った値により摩擦係数を求めた。摩擦係数の測定の前後のリング、ブロックの重量変化より摩耗量を測定し、ブロックの表面に出来た痕の幅及び深さをダイヤモンド針接触式表面粗さ計で測定した。

6

【表 1】

ノボラック型、引張り強度=700 kg/cm<sup>2</sup>

試験 番号	合成樹脂 種類	固体潤滑剤 種類	重量部	補強材 種類	重量部	摩擦 係数	摩擦 摩耗量 (mg)	ブロック痕 ブロック 幅 深さ (μm)	備考
----------	------------	-------------	-----	-----------	-----	----------	-------------------	----------------------------	----

1	A	a	100	イ	15	0.075	3.4	0.1	250	0.3
2	A	a	100	イ	3	0.050	3.8	<0.1	200	0.2
3	A	a	80	イ	10	0.065	2.5	0.1	240	0.3
4	A	a	80	イ	5	0.060	2.4	<0.1	230	0.2
5	A	a	60	イ	2	0.050	4.5	<0.1	210	0.2
6	A	a	50	イ	6	0.055	1.2	<0.1	220	0.2
7	A	b	50	イ	6	0.060	2.3	0.1	240	0.3
8	A	b	40	イ	10	0.075	1.6	0.1	250	0.3
9	A	b	40	イ	4	0.065	2.2	0.1	240	0.3
10	A	b	30	イ	15	0.095	1.9	0.2	280	0.4
11	A	b	30	イ	3	0.095	2.4	0.1	250	0.3
12	A	c	90	イ	6	0.060	3.7	<0.1	200	0.2
13	A	c	80	イ	6	0.060	2.5	<0.1	210	0.2
14	A	c	70	イ	6	0.065	2.3	<0.1	220	0.2
15	A	c	60	イ	6	0.070	2.0	0.1	240	0.3
16	A	c	50	イ	6	0.070	2.0	0.1	230	0.2
17	A	a	40							
		b	20	イ	6	0.050	1.6	<0.1	210	0.2
18	A	a	20							
		c	40	イ	6	0.060	1.8	<0.1	220	0.2
19	A	b	20							
		c	40	イ	6	0.055	1.7	<0.1	200	0.2
20	A	b	20							
		c	20							
		a	20	イ	6	0.055	1.7	<0.1	210	0.2
21	A	a	60	ロ	6	0.050	1.9	<0.1	230	0.2
22	A	b	60	ロ	6	0.065	2.7	0.1	240	0.3
23	A	c	60	ロ	6	0.070	2.3	0.1	240	0.3

7				(5)				8			
24	A	a	60	ハ	6	0.050	4.3	<0.1	220	0.2	
25	A	b	60	ハ	6	0.045	5.0	<0.1	210	0.2	
26	A	c	60	ハ	6	0.055	4.9	<0.1	230	0.2	
27	B	a	80	イ	10	0.070	2.4	0.1	230	0.2	
28	B	a	60	イ	2	0.055	4.3	<0.1	220	0.2	
29	B	a	50	イ	6	0.055	0.9	<0.1	210	0.2	
30	B	b	50	イ	6	0.055	1.8	0.1	240	0.3	
31	B	b	40	イ	5	0.065	2.0	0.1	240	0.3	
32	B	c	90	イ	6	0.060	3.3	<0.1	210	0.2	
33	B	a	40								
		b	20	イ	6	0.055	1.3	<0.1	210	0.2	
34	B	a	30								
		b	30	イ	6	0.050	1.9	<0.1	200	0.2	
35	B	a	40								
		b	10								
		c	10	イ	6	0.050	1.6	<0.1	200	0.2	
36	A	a	60	—	—	0.050	6.7	<0.1	200	0.2	
37	A	b	110	イ	6	0.045	7.3	0.1	240	0.3	
38	A	b	25	イ	6	0.120	6.3	0.2	270	0.3	
39	A	a	60	イ	16	0.105	3.9	0.3	290	2.4	
40	A	a	60	ニ	8	0.125	1.4	2.3	890	0.9	比
41	A	a	60	ニ	4	0.095	1.6	1.7	630	0.7	
42	A	a	60	ニ	2	0.070	1.9	1.0	510	0.5	較
43	A	a	60	ホ	6	0.105	1.2	1.7	570	0.7	
44	A	a	60	へ	8	0.110	1.1	0.9	460	0.5	例
45	C	c	60	イ	6	0.085	10.4	0.1	240	0.3	
46	D	c	60	イ	6	0.100	9.6	0.2	260	0.3	
47	E	c	60	イ	6	0.120	14.3	0.5	330	0.4	

【0019】表1の試験番号1～35及び36～39との比較により、ポリアミドイミド樹脂又はポリイミド樹脂及びグラファイトウィスカーを用いた場合、グラファイト、PTFE、MoS<sub>2</sub>のいずれの固体潤滑剤でも、本発明の潤滑被覆用組成物は相手金属がスチールの場合に摩擦係数が高くなり過ぎず、リングの摩耗量が少なく（即ち潤滑被覆の強度が高く）、又ブロックの摩耗量が少なく且つブロック痕の幅、深さが小さく（即ち相手金属を攻撃せず）、優秀な潤滑被覆用組成物であることが分かる。

【0020】表1の試験番号40～44の結果より、グラファイトウィスカー以外の補強材を用いたときには摩擦係数が高い場合があったり、ブロックの摩耗量が大きく、ブロック痕が大きく、相手金属を攻撃してしまう状態となり、潤滑被覆用組成物としては十分でないことが分かる。

30\* 【0021】表1の試験番号45～47の結果より、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂以外の場合、リングの摩耗量が大きく、即ち潤滑被覆の強度が十分ではないことが分かる。

#### 【0022】実施例2

相手部品（ブロック材質）がアルミニウム製の場合の実施例である。ハイシリコンアルミ材（Si：17%、Cu：4.5%、Mg：0.5%含有、硬度HRB 80）で作られた、スチールの場合のブロック（重量約2.7g）と同じ寸法のものを用いた。表2の組成のものについて、同様に摩擦係数、摩耗量、ブロック痕の幅及び深さを測定した。比較例として、補強材を入れない場合、補強材としてカーボンファイバー、チタン酸カリウム繊維を用いた場合について測定した。

#### 【0023】

#### 【表2】

\*

試験 番号	合成樹脂 種類	固体潤滑剤 種類	重量部	補強材 種類	重量部	摩擦 係数	摩耗量 リング (mg)	ブロック痕 幅 深さ (μm)	備考
----------	------------	-------------	-----	-----------	-----	----------	--------------------	-----------------------	----

9					10							
4 8	A	a	80	イ	10	0.065	2.3	<0.1	690	0.7	本 発 明 例	
4 9	A	a	80	イ	5	0.065	2.6	<0.1	640	0.6		
5 0	A	a	60	イ	2	0.055	4.6	<0.1	730	0.8		
5 1	A	a	50	イ	15	0.085	1.8	<0.1	790	0.9		
5 2	A	a	50	イ	6	0.050	0.9	<0.1	710	0.8		
5 3	A	b	50	イ	6	0.050	2.3	<0.1	690	0.7		
5 4	A	b	40	イ	10	0.075	1.5	<0.1	790	0.9		
5 5	A	b	40	イ	5	0.070	2.1	<0.1	730	0.8		
5 6	A	c	50	イ	6	0.065	2.1	<0.1	730	0.8		
5 7	A	a	40									
		b	20	イ	6	0.045	1.5	<0.1	740	0.8		
5 8	A	a	20									
		c	40	イ	6	0.060	1.9	<0.1	630	0.6		
5 9	A	c	40									
		b	20	イ	6	0.055	1.9	<0.1	750	0.8		
6 0	A	a	20									
		b	20									
		c	20	イ	6	0.050	1.8	<0.1	730	0.8		
6 1	B	a	80	イ	10	0.070	2.0	<0.1	700	0.7		
6 2	B	a	50	イ	6	0.055	0.9	<0.1	720	0.8		
6 3	B	b	50	イ	6	0.060	1.7	<0.1	700	0.7		
6 4	A	a	60	ロ	6	0.055	2.4	<0.1	760	0.8		
6 5	A	b	60	ロ	6	0.050	2.7	0.1	800	0.9		
6 6	A	a	60	ハ	6	0.055	4.0	0.1	850	1.0		
6 7	A	c	60	ハ	6	0.070	3.9	0.1	870	1.1		
6 8	A	a	60	—	—	0.050	5.8	<0.1	810	1.0		
6 9	A	a	60	イ	16	0.100	3.7	0.1	940	1.2		
7 0	A	a	60	二	2	0.105	1.1	0.3	1320	3.4		
7 1	A	a	60	へ	4	0.060	1.3	0.2	1120	2.6		

比較例

【0024】表2の試験番号48～67及び68～71との比較により次のことが分かる。

①補強材としてグラファイトウィスカー以外のものを用いた時はリングの摩耗量は少なく出来るが、ブロックの摩耗量及び痕の幅、深さが大きくなり、即ち相手金属をかなり攻撃してしまうことが分かる。

②本発明の潤滑被覆用組成物は、補強材を用いない場合よりも、ブロック痕の幅、深さがやや大きい場合もあるが、ブロック摩耗量を殆ど増加させずにリングの摩耗量を小さくすることが出来、即ち相手金属が軟質金属であ\*40

\* るアルミニウムの場合でもあっても摩耗量を殆ど増加させずに潤滑被覆の摩耗が小さくなる事が分かる。

【0025】

【発明の効果】以上のごとく本発明による潤滑被覆用組成物によれば、従来の潤滑被覆用組成物よりも潤滑被覆の摩耗量を減少させることが可能であり、即ち潤滑被覆の寿命を延ばすことが可能であり、この際に相手部品がアルミニウム等の軟質金属であってもその摩耗量を殆ど増加させない利点がある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

片内整理番号

F I

### 技術表示箇所

C 1 0 M 147:02)

C 1 0 N 10:12

20:06

30:06

40:06